

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055077 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 290/04

(74) Mandataire : L'OREAL; Kromer, Christophe-D.I.P.I.
25-29 Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003707

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2003 (12.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/15737 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15738 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15739 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR

(71) Déposant (*pour US seulement*) : L'ORÉAL [FR/FR]; 14,
rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale. sera republiée
dès réception de ce rapport.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : ARNAUD,
Pascal [FR/FR]; 18, rue de la Bergère, F-94240 l'Hay les
Roses (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising a dispersion of a grafted acrylic polymer particles dispersed in a liquid fatty phase, said grafted polymer being obtainable by polymerization of at least one acidic ethylene monomer, of at least one non-acidic ethylene monomer and of at least one macromonomer. The composition enables a deposit to be formed on keratinous materials exhibiting good resistance to transfer, in particular in the presence of sebum or sweat or water.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant une dispersion de particules d'un polymère acrylique greffé en dispersion dans une phase grasse liquide, ledit polymère greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère. La composition permet d'obtenir un dépôt sur les matières kératiniques présentant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

BEST AVAILABLE COPY

Composition cosmétique comprenant un polymère

La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant un polymère particulier destinée à être appliquée sur les matières kératiniques d'êtres humains, comme la peau, les lèvres, les cils, les sourcils, les ongles, les cheveux.
5 La composition est plus particulièrement destinée à être appliquée sur la peau ou les lèvres.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage ou une
10 composition de soin des matières kératiniques, notamment de la peau et des lèvres, et de préférence une composition de maquillage.

La composition de maquillage peut être un fond de teint, un produit de maquillage des lèvres (rouge à lèvres), un fard à paupières, un fard à joue, un produit
15 anticernes, un eye-liner, un produit de maquillage du corps, un mascara, un vernis à ongles, un produit de maquillage des cheveux.

La composition de soin peut être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire, un produit de coloration de la peau (tel
20 qu'un autobronzant). La composition peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.

Les compositions de maquillage sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux matières kératiniques. Ces produits de maquillage
25 contiennent généralement des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur les matières kératiniques, notamment sur la peau, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se
30 déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une tenue médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition

de fond de teint ou de rouge à lèvres. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

De plus, le sébum ou la sueur excrété par la peau au cours du temps modifie également les propriétés du maquillage. En particulier, le sébum ne favorise pas l'adhésion du maquillage sur la peau et le transfert du maquillage est encore plus important, engendrant une perte notable du maquillage restant sur la peau.

Lorsque le maquillage est en contact avec de l'eau, par exemple lors de baignades ou de douches, ou bien encore avec des larmes, les propriétés non transfert du maquillage sont également dégradées.

On recherche donc des compositions de maquillage de la peau « sans transfert » qui présentent l'avantage de former un dépôt de bonne tenue, en particulier en présence de sébum ou de sueur ou d'eau, notamment qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

Pour améliorer la tenue des produits de maquillage, il est connu d'utiliser des polymères filmogènes. Par exemple, les documents US-6074654 et WO02/067877 proposent d'employer des résines de silicones.

La présente invention a donc pour but de fournir une nouvelle voie de formulation d'un produit cosmétique apte à former sur les matières kératiniques un dépôt présentant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir une telle composition en utilisant un polymère particulier.

De façon plus précise, la présente invention a donc pour objet une composition cosmétique, notamment de maquillage ou de soin des matières kératiniques, comprenant une dispersion de particules, de préférence solides, d'un polymère acrylique greffé dans une phase grasse liquide telle que décrite ci-après, ledit

polymère acrylique greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère.

- 5 L'invention a également pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

- 10 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, sur les matières kératiniques ayant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

- 15 L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique d'une dispersion de particules (de préférence solides) d'un polymère acrylique greffé tel que défini précédemment en dispersion dans une phase grasse liquide, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, sur les matières kératiniques présentant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

- 20 La composition cosmétique selon l'invention comprend une dispersion de particules, de préférence solides, d'un polymère acrylique greffé dans une phase grasse liquide, le polymère acrylique greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère.

La composition cosmétique selon l'invention est une composition compatible avec les matières kératiniques, notamment la peau.

- 30 La dispersion de polymère acrylique greffé est notamment exempte de polymère stabilisant distinct dudit polymère greffé, tels que ceux décrits dans EP749747, et les particules de polymère acrylique greffé ne sont donc pas stabilisées en surface par de tels polymères stabilisants additionnels. Le polymère greffé est

donc dispersé dans la phase grasse liquide en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules du polymère greffé.

Par polymère greffé, on entend un polymère ayant un squelette comprenant au moins une chaîne latérale pendante ou située en bout de chaîne, et de préférence pendante.

Avantageusement, le polymère acrylique greffé comprend un squelette acrylique insoluble dans ladite phase grasse liquide, et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse liquide.

Le polymère acrylique greffé est notamment un polymère non réticulé. En particulier, le polymère est obtenu par polymérisation de monomères comprenant un seul groupement polymérisable.

De préférence, le polymère acrylique greffé est un polymère filmogène.

Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Le polymère acrylique greffé est notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

- d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique non acide, pour former un squelette insoluble ; et

- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former des chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20% en poids du polymère.

30

La phase grasse liquide peut contenir le milieu organique de polymérisation.

Le milieu organique liquide de dispersion, correspondant au milieu dans lequel est

fourni le polymère greffé, peut être identique au milieu de polymérisation.

Toutefois, le milieu de polymérisation peut être substitué en tout ou partie par un autre milieu organique liquide. Cet autre milieu organique liquide peut être ajouté, après polymérisation, au milieu de polymérisation. Ce dernier est ensuite évaporé en tout ou partie.

La phase grasse liquide peut contenir des composés liquides organiques autres que ceux présents dans le milieu de dispersion. Ces autres composés sont choisis de manière à ce que le polymère greffé reste à l'état de dispersion dans la phase grasse liquide.

Le milieu liquide organique de dispersion est présent dans la phase grasse liquide de la composition selon l'invention du fait de l'introduction dans la composition de la dispersion de polymère greffé obtenue.

La phase grasse liquide comprend, de préférence majoritairement un ou plusieurs composés organiques liquides (ou huiles) tels que définis ci-après.

En particulier, la phase grasse liquide est une phase organique liquide non aqueuse et non miscible à l'eau à la température ambiante (25 °C).

On entend par "composé organique liquide" un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C) et qui s'écoule donc de son propre poids.

On entend par "composé siliconé" un composé contenant au moins un atome de silicium.

Parmi les composés organiques liquides ou huiles pouvant être présents dans le milieu organique liquide de dispersion, on peut citer :

- les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2},
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}; et

- leurs mélanges.

Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Gulke de l'ouvrage
5 « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- d_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- 10 - d_P caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- d_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters »
15 J.Paint Technol. 39, 105 (1967).

Parmi les composés liquides organiques, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (Mpa)^{1/2}, on peut citer des corps gras liquides, notamment
20 des huiles, qui peuvent être choisis parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, siliconées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

Par "huile", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante
25 (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg), compatible avec une application sur la peau, les muqueuses (lèvres) et/ou les phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux).

Parmi ces huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters
30 d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras

supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles. On peut citer également les esters, les éthers, les cétones. On peut encore citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non volatiles.

15

Par huile volatile, on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

20

Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

25

Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alkoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl

30

- diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.
- 10 On peut citer, en particulier, comme composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (Mpa)^{1/2} :
- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone;
 - 15 - les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone ; et
 - les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone.
- 20 Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on entend les monoalcools liquides gras aliphatiques ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol et l'alcool
- 25 linoléique.

Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre une huile volatile en une teneur allant de 1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 5 % à 70 % en poids.

30

La composition peut comprendre une huile non volatile en une teneur allant de 0,1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 3 % à 50 % en poids.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide non siliconée.

On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que
5 ceux cités précédemment, lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase
10 grasse liquide.

Les composés organiques liquides non siliconés peuvent être notamment choisis parmi :

- les composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité
15 global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$,
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

20 Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquide ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la
25 phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

30 Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée, les macromonomères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés tels que décrits ci-après.

Par polymère greffé non siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids du poids total du polymère, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère siliconé.

5

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide siliconée.

On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés ou huiles siliconées tels que ceux décrits précédemment, lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Les composés organiques liquides siliconés peuvent être notamment choisis parmi :

- 20 - les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

Ladite phase grasse liquide siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

30

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, les macromonomères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des macromonomères siliconés tels que décrits ci-après.

- 5 En particulier, lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, le polymère greffé présent dans la composition est avantageusement un polymère greffé siliconé.

10 Par polymère greffé siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids, du poids total du polymère, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère carboné.

15 Le choix des monomères constituant le squelette du polymère, des macromonomères, le poids moléculaire du polymère, la proportion des monomères et des macromonomères peut être fait en fonction du milieu organique liquide de dispersion de manière à obtenir avantageusement une dispersion de particules de polymères greffés en particulier une dispersion stable, ce choix pouvant être effectué par l'homme du métier.

20

Par "dispersion stable", on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute pendant 15 minutes.

- 25 Le polymère acrylique greffé formant les particules en dispersion comprend donc un squelette insoluble dans ledit milieu de dispersion et une partie soluble dans ledit milieu de dispersion.

Le polymère acrylique greffé peut être un polymère statistique.

30

Selon l'invention, on entend par "polymère acrylique greffé " un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :

- d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s), et éventuellement d'un ou plusieurs

monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s),

- avec un ou plusieurs macromonomère(s), dans un milieu organique de polymérisation.

- 5 De préférence, les monomères éthyléniques, acryliques ou vinyliques, sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu de dispersion.

10

Selon l'invention, on entend par "macromonomère ayant un groupe terminal polymérisable" tout polymère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques non
15 acryliques additionnels constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette.

20

Par "macromonomère carboné" on entend un macromonomère non siliconé, et notamment un macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

25

Par "macromonomère siliconé" on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un macromonomère polydiméthylsiloxane.

De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont
30 l'homopolymère est soluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température ambiante dans ledit milieu de dispersion.

Ainsi, le polymère acrylique greffé comprend un squelette (ou chaîne principale)

constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

- 5 Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu de dispersion considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu de dispersion.

Le squelette insoluble du polymère acrylique greffé comprend au moins un monomère éthylénique acide et au moins un monomère acrylique non acide.

- Le monomère éthylénique acide peut être choisi parmi les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, les monomères vinyliques non (méth)acryliques
15 comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, et leurs sels.

- Par "monomères acryliques non acide", on entend dans la présente demande des monomères choisis les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les
20 (méth)acrylates), les amides de l'acide (méthacrylique) (appelés également les (méth)acrylamides) et ne comprenant pas de groupement acide.

- Comme monomère éthylénique acide, on peut citer l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide crotonique, l'acide maléique,
25 l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels. De préférence, le monomère éthylénique acide est l'acide (méth)acrylique.

- Le monomère éthylénique acide peut être présent en une teneur allant de 5 % à
30 80 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence allant de 10 % à 70 % en poids, et préférentiellement allant de 15 % à 60 % en poids.

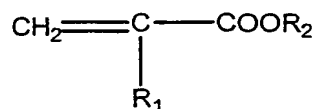
Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le monomère éthylénique

acide, ou le polymère acrylique greffé, comprend un monomère acide principal choisi parmi l'acide (méth)acrylique et éventuellement un monomère acide additionnel différent de l'acide (méth)acrylique, et leurs sels.

- 5 Le monomère acide additionnel peut être choisi parmi l'acide acrylamidosulfonique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels.
- 10 L'acide (méth)acrylique peut être présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.
- 15 Le monomère acide additionnel peut être présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence allant de 5 % à 15 % en poids.
- 20 Comme monomère acrylique non acide susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

-(i) les (méth)acrylates de formule :

25



dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₂ représente un groupe choisi parmi :

- 30 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou

plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier avec alkylène en C₂-C₄, notamment

5 polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène;

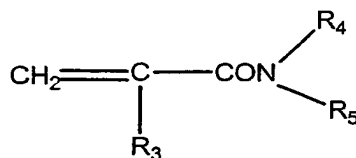
- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs

10 substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);

A titre d'exemples de R₂, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 350 OE, trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle,

15 diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

-(ii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

- 20 - R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis
- 25 parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄;ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle;

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R₄ et R₅, on peut citer n-butyle, t-butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle,

30 diméthylaminopropyle.

Parmi ces monomères acryliques non acide, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle; le diméthylaminopropylméthacrylamide; et leurs sels; et leurs mélanges.

- 10 De préférence, les monomères acryliques non acides sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.
- 15 Avantageusement, le monomère acrylique non acide peut être choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃.

Le polymère acrylique greffé tel que défini précédemment peut être susceptible d'être obtenu en outre par polymérisation en présence d'un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s) non acide(s).

Parmi les monomères additionnels vinyliques non acryliques non acides, on peut citer :

- les esters vinyliques de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$
- 25 dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
- les monomères vinyliques non acryliques non acides comprenant au moins une
- 30 fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

Avantageusement, le polymère acrylique greffé comprend de 50 à 100 % en

poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 60 à 90 % en poids) de monomère(s) acrylique(s) par rapport au poids total du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

5

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type alcanols amines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-

10

méthyl-2-amino-1-propanol. On peut également citer les sels formés par neutralisation des motifs amine tertiaire, par exemple à l'aide d'acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. Parmi les acides

15 organiques, on peut citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer

20 l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téréphtalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

25

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères vinyliques non acryliques additionnels tels que décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère acrylique greffé est formé uniquement de monomères acryliques tels que décrits précédemment.

30

Il est entendu que ces monomères éthyléniques, acryliques ou vinyliques, non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu de dispersion considéré, mais le polymère formé avec ces monomères est insoluble dans le milieu de dispersion.

Les macromonomères comportent à une des extrémités de la chaîne un groupe

terminal polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels, pour former les chaînes latérales du polymère acrylique greffé. Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate
5 (ou (méth)acryl), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de - 100°C à 25°C, de préférence allant de
10 - 80°C à 0°C.

Les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200, de préférence supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.

15 De préférence, les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

20 Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

25 Comme macromonomères carbonés, on peut en particulier citer :

-(i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité
30 mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 et EP96459 et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967).

- 5 On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

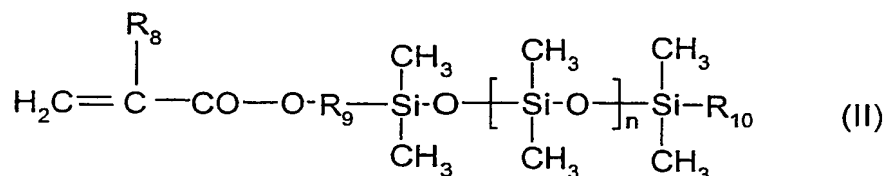
- 10 -(ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les
- 15 macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

- De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US5625005 qui mentionne des macromonomères éthylène/butylène et éthylène/propylène à
- 20 groupement terminal réactif (méth)acrylate.

On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers.

25

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux de formule (II) suivante :



30

dans laquelle R_g désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R_g désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R₁₀ désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

Comme macromonomères siliconés, on peut utiliser les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par la société United Chemical Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

Comme polymère acrylique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide non siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :

- des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane.

Comme polymère acrylique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane.

De préférence, le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000,

mieux encore entre 25 000 et 150 000.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans un milieu organique de dispersion donné, les polymères ont la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du polymère greffé ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ledit milieu et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère particulièrement stable.

En particulier, les polymères acryliques greffés de la dispersion peuvent former des particules nanométriques, de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm.

Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

De préférence, la dispersion de particules de polymère greffé présente un taux de matière sèche (ou extrait sec) en polymère pouvant aller de 40 % à 70 % en poids de matière sèche, notamment allant de 45 % à 65 % en poids.

On peut préparer la dispersion de particules de polymère greffé par un procédé comprenant une étape de copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique de polymérisation, d'un ou plusieurs monomères acryliques tels que définis précédemment avec un ou plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

Comme indiqué précédemment, le milieu organique liquide de dispersion peut être identique ou différent du milieu de polymérisation.

D'une manière classique, la copolymérisation peut être effectuée en présence

d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires. De manière générale, un tel initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-nitrile.

La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie du milieu organique de polymérisation, une partie des monomères acryliques et/ou vinyliques additionnels, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans le milieu dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu de dispersion.

Le polymère greffé décrit précédemment peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 40 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacrés, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacrés, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés

colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser les pigments
5 interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

Le polymère greffé en dispersion permet de manière surprenante de disperser aisément les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacrés dans la composition.

10

L'invention a donc également pour objet une composition de fond de teint comprenant une dispersion de particules de polymère acrylique greffé dans une phase grasse liquide, telle que décrite précédemment, et au moins une matière colorante, notamment des pigments, des nacrés, ou toute autre charge à effet
15 optique.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

20 La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la
25 composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par
30 exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les

microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de
5 polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de
10 céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un corps gras solides à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps
15 gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Par corps gras pâteux, on entend un composé gras lipophile comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

20 Ledit composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de
25 diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence
30 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de

l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 80 à 100%, de préférence encore de 90 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30°C pouvant aller jusqu'à 120°C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC

30 par la Société METLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure ou égale à 30°C et mieux supérieure à 45°C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméthicone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition peut ainsi comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, et les polyéthylène glycols.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1% à 80%, et de préférence encore allant de 10 % à 80 % en poids.

30

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les agents hydratants, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les

parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les plastifiants, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

- 5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- 10 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules
- 15 notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte. La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'un stick ou d'une pâte anhydre. La composition peut être une composition non rincée.

- L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa
- 20 méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

- 25 Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la
- 30 composition étant conforme à l'invention.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

- 5 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

10

- Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

- 25 Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

- 30 L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en

particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

5

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, 10 notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

15 Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, 20 notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite 25 ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un 30 logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

5

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

10

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à la lumière des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

15

Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes à former une dispersion de particules dans un milieu organique considéré.

20 Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) du polymère, la température de transition vitreuse du polymère, le taux de matière sèche (ou extrait sec) de la dispersion et la taille des particules de polymères.

25 Les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

30 La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et $+150^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans des creusets

en aluminium de 150 µl.

La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de 150 µl on introduit 100 µl de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'humidité relative. On renouvelle l'opération puis on introduit le creuset dans le calorimètre Mettler DSC30.

Le taux de matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières : on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

De préférence, le taux de matière sèche est mesuré par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans la composition qui possèdent une pression de vapeur élevée s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer l'extrait sec de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant : on étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120°C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

Le taux de matière sèche est calculée de la manière suivante :

Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide).

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques : on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines

d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière
5 au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light
10 Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957. La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume $D[4,3]$, défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

15 où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution
20 durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

25

Exemple 1 :

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de
30 particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 14g d'acrylate de méthyle, 10 g d'acide acrylique, 16 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate
5 (Kraton L-1253) et 3,2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute
10 goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 130 g d'acrylate de méthyle, 30g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane
15

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=175294$
- Masse moléculaire nombre $M_n=28265$
- 20 - Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 6.2

Extrait sec théorique : 54.9% dans l'isododécane

- Granulométrie : 85 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- 25 Le polymère greffé comprend 8 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité suivant : dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la
30 dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

Exemple 2 :

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant siliconé, ledit polymère étant obtenu par polymérisation
5 d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et de macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids de 5000 vendu sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

10 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 26 g d'acrylate de méthyle, 14 g de monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane MCR-M17 et 3,2 g de tertibutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à 90°C en 1 heure. Après 15
15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 120 g d'acrylate de méthyle, 40g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant
20 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane

Le polymère greffé comprend 7 % en poids de macromonomère (donc de chaîne
25 latérale soluble dans la D5) par rapport au poids du polymère.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Extrait sec : 50 % dans le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par
30 thermobalance
- Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler
- Granulométrie : 170 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C

Exemple 3 :

5 Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

10 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 14g d'acrylate de méthyle, 10g d'acide acrylique et 16 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en
15 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 70 g d'acrylate de méthyle, 90g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

20 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère
25 sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids M_w = non caractérisable par GPC
- Masse moléculaire nombre M_n = non caractérisable par GPC
- Indice de polydispersité (M_w/M_n) = non caractérisable par GPC

Extrait sec théorique : 53.6% dans l'isododécane

30 - Granulométrie : non mesurée

Le polymère greffé comprend 8 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

5

Exemple 4 :

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 28 g d'acrylate de méthyle et 12 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 150 g d'acrylate de méthyle, 10g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Le polymère greffé comprend 6 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

30

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids Mw=143639

- Masse moléculaire nombre $M_n=23965$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 5.99
- Extrait sec théorique : 51.3 % dans l'isododécane
- Granulométrie : 48 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

10

Exemple 5 :

Cet exemple, ne faisant pas partie de l'invention, illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans une huile siliconée, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids de 5000 vendu sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

20 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 30 g d'acrylate de méthyle, 10 g de monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane MCR-M17 et 3,2 g de tertibutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 160 g d'acrylate de méthyle et 2 g de Trigonox 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane (D5).

Le polymère greffé comprend 5 % en poids de macromonomère (donc de chaîne latérale soluble dans la D5) par rapport au poids du polymère.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=102347$
- Masse moléculaire nombre $M_n=28283$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 3.62
- Extrait sec : 51,4 % dans le D5 réalisé par thermobalance
- Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler
- Granulométrie : 160 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C

Après mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion est stable.

Exemple 6 :

Cet exemple, ne faisant pas partie de l'invention, illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 28 g d'acrylate de méthyle et 12 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute

goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 160 g d'acrylate de méthyle et 2 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une
5 dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Le polymère greffé comprend 6% en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

10 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w = 119212$

- Masse moléculaire nombre $M_n = 31896$

- Indice de polydispersité (M_w/M_n) = 3.74

15 - Transition vitreuse : 10°C par DSC Mettler ;

- Extrait sec : 49.8 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;

- Granulométrie : 46 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C

20 Après mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion est stable.

Les polymères des exemples 1 à 6 comprennent les monomères suivants , leurs
25 taux étant indiqués en pourcentage en poids du polymère :

Polymère	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Acrylate de méthyle	72	73	42	89	95	94
Acide acrylique	20	20	50	5	0	0
Macromonomère carboné	8	—	8	6	—	6

Macromonomère siliconé	—	7	—	—	5	—
---------------------------	---	---	---	---	---	---

Exemples 7 à 12 :

- 5 On a préparé 4 fonds de teint selon l'invention (exemples 7 à 10) et 2 fond de teint ne faisant pas partie de l'invention (exemples 11 et 12) ayant les compositions suivantes (les teneurs sont indiquées en pourcentage par rapport au poids total de la composition) :

Exemples	7	8	9	10	11	12
Abil EM 97	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Imwitor 780 K	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Isododécane	20,38	22,10	20,28	20,11	22,10	20,33
D5	10	7,9	10	10	7,95	10
Dispersion de polymère greffé	Ex 1 3,82	Ex 2 4,20	Ex 3 3,92	Ex 4 4,09	Ex 5 4,15	Ex 6 3,87
Pigments	10	10	10	10	10	10
Gomme de silicone	3	3	3	3	3	3
Poudre de nylon	8	8	8	8	8	8
Eau	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4
Conservateur	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Sulfate de magnésium	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

- 10 Chaque composition contient 2,1 % en poids de matière active de polymère greffé.

ingrédients utilisés :

ABIL EM 97 : mélange silicone oxyéthylénée oxypropylénée substituée
en α - ω /cyclométhicone (85/15) vendu par la Société Goldschmidt

Imwitor 780 K : Mono-diglycerides d'acide iso-stéarique estérifiés par de
5 l'acide succinique, vendu par la Société Sasol

D5 : cyclopentasiloxane

Gomme de silicone : mélange de polydiphényl diméthylsiloxane et de
10 cyclopentasiloxane (15/85) vendu sous la dénomination MIRASIL C(DPDM par la
société RHODIA

Poudre de nylon vendue sous la dénomination Orgasol® 2002 extra D NAT COS
par la société ATOFINA

15

les 10 % de pigments comprennent :

1,43 % d'oxydes de fer jaune enrobés de tri-isostéaroyl titanate d'isopropyle
(BYO-I 2 de Kobo)

0,46 % d'oxydes de fer brun enrobés de tri-isostéaroyl titanate d'isopropyle (BRO-I
20 2 de Kobo)

0,22 % d'oxydes de fer noir enrobés de tri-isostéaroyl titanate d'isopropyle (BBO-I
2 de Kobo)

7,89 % de dioxyde de titane enrobés de tri-isostéaroyl titanate d'isopropyle (BTD-
401 de Kobo)

25

Puis on a mesuré l'indice de transfert en présence de sébum de chaque
composition selon le protocole de mesure suivant :

On prépare un support (carré de 40 mm X 40 mm) constitué d'une couche de
30 mousse de néoprène adhésif sur une de ses faces (vendue sous la dénomination
RE70X40 212B de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND). Sur la face
non adhésive du support on fixe une couronne adhésive ayant un diamètre
interne de 24 mm et dont l'épaisseur est d'environ 250 μ m. On applique à

l'intérieur de la couronne la composition que l'on arase avec une lame de verre pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 250 μm d'épaisseur puis on retire la couronne et on laisse sécher pendant 20 heures à l'étuve à 37 °C.

- 5 Le support est ensuite collé par sa face adhésive sur un embout d'un diamètre de 27 mm fixé sur une presse (STATIF MANUEL SV-1 de la société IMADA Co LTD) équipée d'un dynamomètre (DPS-5R de la société IMADA Co LTD).

- 10 Sur un papier couché qualité photo (référence EPSON S041061 de 102g/m²) , on dessine une bande de 4 cm de largeur et 21 cm de longueur et dans cette bande on dessine 5 cases ayant chacune une longueur de 4,2 cm selon l'axe longitudinal de la bande. Le papier est placé sur le socle de la presse.

- 15 On dépose au centre de la première case une goutte de 10 μl de sébum artificiel ayant la composition suivante :

- trioléine	29 %
- acide oléique	28,5 %
- oléate d'oléyle	18,5 %
- squalène	14 %
20 - cholestérol	7 %
- palmitate de cholestérol	3 %

- 25 Puis on presse le support (comportant l'échantillon de composition) sur la première case de la bande de papier à une force d'environ 4 kg exercée pendant 5 secondes. Puis on déplace de manière rectiligne et régulière le papier sur toute la longueur de la bande de telle sorte que le support soit en contact avec toute la longueur de la bande. La vitesse de déplacement de la bande est de l'ordre de 10 cm/s.

- 30 On observe alors visuellement la traînée de produit déposée sur la bande de papier. On attribue une note allant de 0 à 5 par incréments de 0,5 en fonction du nombre de cases, de la première à la cinquième, traversées en tout ou partie par l'éventuelle traînée de produit.

Pour certains produits, non colorés, une étape de révélation peut être nécessaire de manière à rendre visible la trainée de produit. A titre d'exemple on utilise un composé apte à produire une réaction colorée au contact du produit transféré.

- 5 Selon un autre exemple, on incorpore au produit à tester un actif qui émet dans le visible au moins une partie d'un rayonnement UV (lampe de Wood).

- 10 La note 5 est attribuée lorsqu'à l'observation, après avoir fait le déplacement relatif entre le papier et le support, il ne subsiste sur le support sensiblement aucun produit (moins de 10%). Dans ce dernier cas, le transfert peut être qualifié de total.

- 15 La note 5 est également attribuée lorsque la trainée de produit s'étend au delà de la cinquième case, indépendamment de la quantité de produit subsistant sur le support.

- 20 La note 0 est attribuée dans le cas où aucun produit présent sur le support n'est transféré sur la bande de papier. Aucune trace visible ne peut être observée sur la feuille. Le transfert peut être qualifié de nul.

Par convention, le trait de séparation entre la case n et la case n+1 fait partie de la case n.

25

Le tableau ci dessous illustre la façon dont sont attribuées les autres notes en fonction de l'endroit sur les cases 1 à 5 où s'arrête la trainée de produit. Pour ces notes, il reste une quantité plus ou moins grande de produit sur le support. Le transfert est partiel.

30

N° de la case où s'arrête la trainée de produit	Note	
	Au delà de la moitié de la case	Au plus à la moitié de la case
5	4,5	
		4
4	3,5	
		3
3	2,5	
		2
2	1,5	
		1
1	0,5	

5

On a obtenu les résultats suivants :

Compositions dont le polymère greffé comprend un macromonomère carboné :

Exemple	7	9	10	12
Indice de transfert	0,5	0,5	3,5	4,5

10

On constate que pour les compositions contenant un polymère greffé comprenant un macromonomère carboné (exemples 7, 9, 10, 12), les compositions des

exemples 7, 9, 10 selon l'invention - pour lesquelles le polymère greffé comprend de l'acide acrylique - forment un dépôt ayant un indice de transfert (égal respectivement à 0,5 ; 0,5 ; 3,5) plus faible que celui du dépôt formé avec la composition de l'exemple 12 ne faisant pas partie de l'invention (le polymère greffé ne contenant pas d'acide acrylique) dont l'indice de transfert est égal à 4,5.

Compositions dont le polymère greffé comprend un macromonomère siliconé :

Exemple	8	11
Indice de transfert	0,5	3,5

10

Pour les compositions contenant un polymère greffé comprenant un macromonomère siliconé (exemples 8 et 11), la composition de l'exemple 2 selon l'invention - pour laquelle le polymère greffé comprend de l'acide acrylique - forme un dépôt ayant un indice de transfert égal à 0,5 , qui est plus faible que l'indice de 3,5 obtenu pour le dépôt formé avec la composition de l'exemple 12 ne faisant pas partie de l'invention.

15

On constate également que les compositions des exemples 7, 8 et 9 selon l'invention présentent les meilleures propriétés de non transfert (indice égal à 0,5) confirmant bien que la présence d'acide acrylique, notamment à un taux de 20 % et de 50 % dans le polymère greffé) contribue à la propriété de non transfert recherchée.

20

25 Exemple 13 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

<u>Phase A</u>	
Cire de Candellila	15 %

Acide stéarique	5,8 %
Dispersion de polymère de l'exemple 4	10 %
<u>Phase B</u>	
Triéthanolamine	2,9 %
Hydroxyéthylcellulose	0,9 %
Gomme arabique	3,5 %
Oxyde de fer noir	8 %
Conservateurs	Qs %
Eau	Qsp 100

Cette composition peut être préparée de manière standard par formation à chaud d'une émulsion cire dans eau.

On chauffe la phase grasse (phase A) contenant la cire et l'acide stéarique jusqu'à fusion complète de l'ensemble des constituants. Ensuite, la dispersion de polymère de l'exemple 2 et les pigments sont incorporés sous agitation à la phase huileuse. Parallèlement, la phase aqueuse (phase B) contenant le neutralisant (Triéthanolamine), les polymères gélifiants sont portés à une température au moins égale à la température de la phase grasse. La phase aqueuse est ensuite additionnée sur la phase huileuse, sous forte agitation (3000rpm), pour former l'émulsion à chaud. L'agitation, la température sont maintenues durant environ 30 minutes.

Une agitation modérée à la pâle est ensuite appliquée jusqu'à retour à la température ambiante.

Exemple 14 :

On a préparé un rouge à lèvres ayant la composition suivante :

- Polyisobutène hydrogéné (huile de Parléam)	5,2 g
- Stéarate de poly(acide 12-hydroxystéarique) (Octacare DSPOL300 de AVECIA)	0,2 g

	- Acétate isobutyrate de saccharose (EASTMAN SAIB d' EASTMAN CHEMICAL)	5 g
	- Mélange d'alcools gras en C30-C50 et d'hydrocarbure en C30-C50 (80/20) (Performacol 550 de New Phase	2 g
5	- Pigments	8,2 g
	- Cire de polyéthylène (Performalène 500 polyethylene de New Phase technologies)	10 g
	- Dispersion de polymère de l'exemple 4	68,82 g
	- Parfum	qs

10

On mélange l'huile de parléam, le stéarate de poly (acide 12-hydroxystéaraique), l'huile de Parléam, l' acétate isobutyrate de saccharose, en chauffant à environ 60 °C. On réalise avec ce mélange un broyat pigmentaire des pigments en effectuant 3 passages du mélange à la broyeuse tri cylindres.

15

On mélange ensuite le broyat pigmentaire et la cire de polyéthylène en chauffant à 100 °C. Puis on ajoute la dispersion de polymère sous agitation, puis le parfum.

20

La formule est coulée à 42 °C dans un moule puis placée au congélateur. Le stick obtenu est ensuite démoulée.

Ce rouge à lèvres permet d'obtenir un maquillage présentant une bonne résistance au transfert.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant une dispersion de particules d'un polymère acrylique greffé dans une phase grasse liquide, ledit polymère greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé comprend un squelette acrylique insoluble dans ladite phase grasse liquide et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse liquide.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules du polymère greffé.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé en dispersion est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :
- d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique non acide, pour former un squelette insoluble ; et
 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former des chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20% en poids du polymère.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère éthylénique acide est choisi parmi les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, les monomères vinyliques non

(méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, et leurs sels.

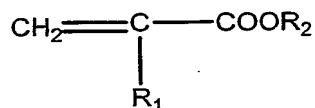
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère éthylénique acide est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère éthylénique acide est l'acide (méth)acrylique.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère éthylénique acide est présent en une teneur allant de 5 % à 80 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence allant de 10 % à 70 % en poids, et préférentiellement allant de 15 % à 60 % en poids.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère éthylénique acide comprend un monomère acide principal choisi parmi l'acide (méth)acrylique et éventuellement un monomère acide additionnel différent de l'acide (méth)acrylique, et leurs sels.
10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère acide additionnel est choisi parmi l'acide acrylamidosulfonique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels.
11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que l'acide (méth)acrylique est présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 %

en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que le monomère acide additionnel est présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence allant de 5 % à 15 % en poids.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère acrylique non acide est choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

-(i) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

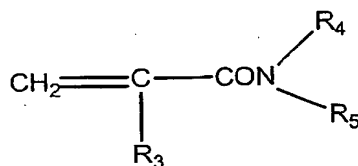
- R₂ représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

-(ii) les (méth)acrylamides de formule :

52



dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; ou

- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

et leurs sels.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère acrylique non acide est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, d'isobutyle; le (méth)acrylate de méthoxyéthyle ; le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle ; le méthacrylate de trifluoroéthyle ; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; et leurs sels.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère acrylique non acide est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère acrylique non acide est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomère vinylique non acrylique additionnel.

5

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation en présence d'un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s) non acide(s).

10

19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les monomères additionnels vinyliques non acryliques non acides sont choisis parmi :

- les esters vinyliques de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

- les monomères vinyliques non acryliques non acides comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;

- et leurs mélanges.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée par le fait que le polymère greffé comprend de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids, préférentiellement de 70 à 100 % en poids, de monomères acryliques par rapport au poids total du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le macromonomère comporte à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe vinyle ou un groupe (méth)acrylate, et de préférence un groupe (méth)acrylate.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.

5

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

10

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, et

15

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi :

20

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;

- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et

25

- leurs mélanges.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend une huile volatile.

30

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée.

28. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée est constituée d'au moins 50% en poids d'au moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

30. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère carboné.

32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle en C_8 - C_{22} linéaire ou ramifié et ayant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;
- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique polymérisable.

33. Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à

extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ;

5

- (ii) les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène, les macromonomères de polybutadiène, 10 les macromonomères de polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène, ces macromonomères ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, caractérisée 15 par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ;
- (ii) le méthacrylate de poly(éthylène/butylène).

20

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, caractérisée par le fait que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère 25 polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 35, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé non siliconé.

30

37. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé contient majoritairement un macromonomère

carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère siliconé, du poids total du polymère.

38. Composition selon la revendication 36 ou 37, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé est exempt de macromonomère carboné.

39. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée.

40. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide siliconée est constituée d'au moins 50 % en poids d'au moins un composé liquide organique siliconé choisi parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}.

41. Composition selon la revendication 29 ou 40, caractérisée par le fait le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée volatile.

42. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.

43. Composition selon la revendication 29 ou 40, caractérisée par le fait le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée non volatile.

44. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des

polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1. à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des
5 hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 44, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

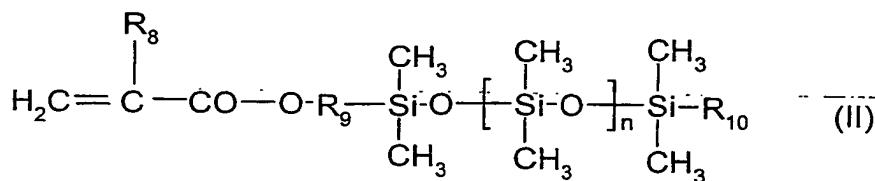
10

46. Composition selon la revendication 28 ou 45, caractérisée par le fait que le composé organique liquide non siliconé est choisi parmi les composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$; les monoalcools liquides ayant un
15 paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et leurs mélanges.

47. Composition selon la revendication 28 ou 46, caractérisée par le fait que le composé liquide organique non siliconé ayant un paramètre de solubilité global
20 selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ est choisi parmi les huiles carbonées, hydrocarbonées, fluorées, seules ou en mélange ; les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils; les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone; les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de
25 carbone; les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone.

48. Composition selon la revendication 28 ou 46, caractérisée par le fait que les
monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité
30 de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ sont choisis parmi les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution, et notamment l'alcool oléique, le décanol, et l'alcool linoléique.

49. Composition selon la revendication 28 et 47, 49 caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend une huile volatile non siliconée.
- 5 50. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile volatile non siliconée est choisie parmi l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.
- 10 51. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 50, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.
- 15 52. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 51, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère siliconé.
53. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.
- 20 54. Composition selon la revendication 40 ou 41, caractérisée par le fait que le macromonomère est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes.
- 25 55. Composition selon l'une quelconque des revendications 52 à 54, caractérisée par le fait que le macromonomère siliconé est choisi parmi les macromonomères de formule (II) suivante :



- dans laquelle R₈ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R₉ désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R₁₀ désigne un groupe
- 30

alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

- 5 56. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 55, caractérisée par le fait que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen
10 en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

57. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 56, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé siliconé.

15

58. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé contient majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère carboné, du poids total du polymère.

20

59. Composition selon la revendication 57 ou 58, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé est exempt de macromonomère carboné.

60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisée par le fait que le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

61. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisée par le fait que les particules de polymère greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.

62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est un polymère filmogène.

5 63. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère greffé est présent en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 40 % en poids.

10

64. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un corps gras solides à température ambiante choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

15

65. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 30 % en poids.

20 66. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une matière colorante.

67. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la matière colorante est une matière colorante pulvérulente, notamment choisie
25 parmi les pigments et les nacres.

68. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.

30 69. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les vitamines, les agents hydratants, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou

acidifiants, les conservateurs, les plastifiants, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

5 70. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion
huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou
H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules
10 notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte.

71. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.

15

72. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

20 73. Composition cosmétique comprenant une dispersion de particules de polymère acrylique greffé dans une phase grasse liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 63, et au moins une matière colorante, notamment des pigments, des nacres, ou toute autre charge à effet optique.

25 74. Ensemble cosmétique comprenant :

a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

30

75. Ensemble cosmétique selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.

76. Ensemble cosmétique selon la revendication 74, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

5

77. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 76, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

10 78. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 76, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.

15 79. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 78, caractérisé par le fait que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.

20 80. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 78, caractérisé par le fait que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.

81. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin de la peau comprenant l'application sur la peau d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 73.

25

82. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 73, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, sur les matières kératiniques ayant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de
sueur ou d'eau.

30

83. Utilisation, dans une composition cosmétique, d'une dispersion de particules d'un polymère acrylique greffé en dispersion dans une phase grasse liquide, ledit polymère greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un

monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, sur les matières kératiniques présentant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055077 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 290/00, A61K 8/91

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003707

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2003 (12.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/15737 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15738 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15739 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR

(71) Déposant (pour US seulement) : L'ORÉAL [FR/FR]; 14,
rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARNAUD,
Pascal [FR/FR]; 18, rue de la Bergère, F-94240 l'Hay les
Roses (FR). LION, Bertrand [FR/FR]; 3, rue Monsieur le
Prince, F-95270 Luzarches (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Kromer, Christophe-D.I.P.I.,
25-29 Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 5 août 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/055077 A3

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising a dispersion of a grafted acrylic polymer particles dispersed in a liquid fatty phase, said grafted polymer being obtainable by polymerization of at least one acidic ethylene monomer, of at least one non-acidic ethylene monomer and of at least one macromonomer. The composition enables a deposit to be formed on keratinous materials exhibiting good resistance to transfer, in particular in the presence of sebum or sweat or water.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant une dispersion de particules d'un polymère acrylique greffé en dispersion dans une phase grasse liquide, ledit polymère greffé étant susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique acide, d'au moins un monomère acrylique non acide et d'au moins un macromonomère. La composition permet d'obtenir un dépôt sur les matières kératiniques présentant une bonne résistance au transfert, notamment en présence de sébum ou de sueur ou d'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/03707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F290/00 A61K8/91

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC CHIMIE) 25 April 1997 (1997-04-25) examples 1,3,4,6,8 the whole document	1,74, 81-83 2-73, 75-80
X A	US 5 916 548 A (CLARIZIA MARIO PAUL ET AL) 29 June 1999 (1999-06-29) examples 1-3,8,10,13-17,19,20 the whole document	1,74, 81-83 2-73, 75-80
X A	US 6 342 239 B1 (SHIMIZU TORU ET AL) 29 January 2002 (2002-01-29) exemples de manufacture 22 et 27; examples 37,46,99 the whole document	1,74, 81-83 2-73, 75-80
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2004

Date of mailing of the international search report

29/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03707

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 December 1999 (1999-12-15) exemples pratiques 3 et 4; claims 1,3	1,74, 81-83
A	the whole document	2-73, 75-80
A	----- US 6 432 418 B1 (CAUWET-MARTIN DANIELE ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13) example 4	1-83
A	----- US 6 011 126 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 4 January 2000 (2000-01-04) examples -----	1-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

.../FR 03/03707

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037	A	25-04-1997	FR 2740037 A1	25-04-1997
US 5916548	A	29-06-1999	AU 4249397 A	26-03-1998
			BR 9711999 A	24-08-1999
			CA 2264769 A1	12-03-1998
			CN 1235538 A	17-11-1999
			EP 0941055 A2	15-09-1999
			JP 2000502725 T	07-03-2000
			WO 9809607 A2	12-03-1998
US 6342239	B1	29-01-2002	CA 2259096 A1	13-07-1999
			CN 1230398 A	06-10-1999
			EP 0931537 A2	28-07-1999
			JP 11263708 A	28-09-1999
			JP 11263706 A	28-09-1999
EP 0963751	A	15-12-1999	CA 2273547 A1	12-12-1999
			EP 0963751 A2	15-12-1999
			JP 2000063225 A	29-02-2000
			US 6280748 B1	28-08-2001
US 6432418	B1	13-08-2002	FR 2739280 A1	04-04-1997
			AT 210962 T	15-01-2002
			BR 9610794 A	13-07-1999
			CA 2223819 A1	10-04-1997
			DE 69618230 D1	31-01-2002
			DE 69618230 T2	13-06-2002
			DK 859590 T3	25-03-2002
			EP 0859590 A1	26-08-1998
			ES 2170263 T3	01-08-2002
			WO 9712593 A1	10-04-1997
			JP 10512586 T	02-12-1998
			JP 3322886 B2	09-09-2002
			PL 324747 A1	08-06-1998
			PT 859590 T	29-04-2002
			RU 2168325 C2	10-06-2001
US 6011126	A	04-01-2000	FR 2739288 A1	04-04-1997
			DE 69600214 D1	07-05-1998
			DE 69600214 T2	22-10-1998
			EP 0773016 A1	14-05-1997
			JP 3004210 B2	31-01-2000
			JP 9110633 A	28-04-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03707

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F290/00 A61K8/91

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC CHIMIE) 25 avril 1997 (1997-04-25) exemples 1,3,4,6,8	1,74, 81-83
A	le document en entier	2-73, 75-80
X	US 5 916 548 A (CLARIZIA MARIO PAUL ET AL) 29 juin 1999 (1999-06-29) exemples 1-3,8,10,13-17,19,20	1,74, 81-83
A	le document en entier	2-73, 75-80
X	US 6 342 239 B1 (SHIMIZU TORU ET AL) 29 janvier 2002 (2002-01-29) exemples de manufacture 22 et 27; exemples 37,46,99	1,74, 81-83
A	le document en entier	2-73, 75-80
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Iraegui Retolaza, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 décembre 1999 (1999-12-15) exemples pratiques 3 et 4; revendications 1,3	1,74, 81-83
A	le document en entier	2-73, 75-80
A	----- US 6 432 418 B1 (CAUWET-MARTIN DANIELE ET AL) 13 août 2002 (2002-08-13) exemple 4	1-83
A	----- US 6 011 126 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 4 janvier 2000 (2000-01-04) exemples -----	1-83

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/03707

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2740037	A	25-04-1997	FR 2740037 A1	25-04-1997
US 5916548	A	29-06-1999	AU 4249397 A	26-03-1998
			BR 9711999 A	24-08-1999
			CA 2264769 A1	12-03-1998
			CN 1235538 A	17-11-1999
			EP 0941055 A2	15-09-1999
			JP 2000502725 T	07-03-2000
			WO 9809607 A2	12-03-1998
US 6342239	B1	29-01-2002	CA 2259096 A1	13-07-1999
			CN 1230398 A	06-10-1999
			EP 0931537 A2	28-07-1999
			JP 11263708 A	28-09-1999
			JP 11263706 A	28-09-1999
EP 0963751	A	15-12-1999	CA 2273547 A1	12-12-1999
			EP 0963751 A2	15-12-1999
			JP 2000063225 A	29-02-2000
			US 6280748 B1	28-08-2001
US 6432418	B1	13-08-2002	FR 2739280 A1	04-04-1997
			AT 210962 T	15-01-2002
			BR 9610794 A	13-07-1999
			CA 2223819 A1	10-04-1997
			DE 69618230 D1	31-01-2002
			DE 69618230 T2	13-06-2002
			DK 859590 T3	25-03-2002
			EP 0859590 A1	26-08-1998
			ES 2170263 T3	01-08-2002
			WO 9712593 A1	10-04-1997
			JP 10512586 T	02-12-1998
			JP 3322886 B2	09-09-2002
			PL 324747 A1	08-06-1998
			PT 859590 T	29-04-2002
			RU 2168325 C2	10-06-2001
US 6011126	A	04-01-2000	FR 2739288 A1	04-04-1997
			DE 69600214 D1	07-05-1998
			DE 69600214 T2	22-10-1998
			EP 0773016 A1	14-05-1997
			JP 3004210 B2	31-01-2000
			JP 9110633 A	28-04-1997

Large Sign (people)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

